

**AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL PESTICIDE**

Publication number: JP54147921 (A)

Publication date: 1978-11-19

Inventor(s): NISHIMURA TAMIO; OYAMA HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESH; MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO +

Applicant(s): HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO +

Classification:

- International: A01N43/56; C07D403/04; A01N43/48; C07D403/00; (IPC1-7) A01N9/22; C07D403/04

- European:

Application number: JP19780054872 19780508

Priority number(s): JP19780054872 19780508

Also published as:

JP60059883 (B)

JP1335146 (C)

Abstract of JP 54147921 (A)

PURPOSE: An agricultural and horticultural pesticide effective to rice blast, helminthosporium leaf spot of rice plant, powdery mildew of cucumber, etc., free from phytotoxicity, and harmless to man, beast and fish, containing a specific pyrazolopyrimidine derivative as an effective component.

CONSTITUTION: A composition containing a pyrazolopyrimidine derivative of formula [R1 is lower alkyl, phenyl, R2 is alkyl, cyclohexyl, phenyl (which may be substituted by lower alkyl or halogen); R3 is H, alkyl; R2 and R3 may together with adjacent N atom form a heterocyclic ring]. For example, a compound wherein all of the R1-3 are methyl, or a compound where in all of the R1-3 are methyl, or a compound wherein R1 is phenyl, R2 is ethyl, and R3 is H.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide



である。またこれらに類似する化合物としては 2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジン、2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシピリミジンおよび 2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-テオシアノピリミジンが福のいもち病に防除活性を有する反面霜等の有用植物に対して新しい損害を与えるものであることが武田研究所年報第24巻第250-258頁(1965)において細られている。

本発明者は一連のピラゾリルピリミジン系化合物を多段合成して農園農用殺菌剤としての実用性について試験検討した。その結果、前記一式式(I)で説明されるる宿主の化合物群が、福のいもち病、福のこま葉枯病、キウリのうどんこ病などに対して極めて顕著な防除活性を有

- 3 -

をエタノール40mlに溶解し、インプロビルアミン1.18g(2.0ミリモル)を加えそして60℃で6時間加温する。反応液を減圧濃縮し、水約20mlを加え、2.5% HClで中和後に生じた結晶物をエーテル30mlで抽出する。エーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去する。m.p. 133-136℃の白色結晶0.93gを得る。これをリグロイン17mlより再結晶するとm.p. 158-159℃の無色柱状晶0.81g(66.4%)となる。

0.15gをHgとして元素分析結果は次のとおりである。

	C	H	N
計算値	63.64	7.81	28.55
実測値	63.44	7.70	28.86
参考製造例 2			
2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-インプロビルアミノピリミジ			

- 5 -

することを見出した。これら一連の化合物は有用植物には全く被害を与えることなく、また人畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できるので極めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前掲技術文献に記載された技術的知見からは当業者といえども参考しがたいものであり、本発明に係る農園農用殺菌剤は実用性が大いに期待される優れた新剤である。

前記一式式(I)の化合物は前掲技術文献に記載された方法に準じて製造することができる。以下に参考製造例を示す。

#### 参考製造例 1

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-インプロビルアミノピリミジン  
(化合物No.5)

対応する6-クロル体1.11g(5ミリモル)

- 6 -

#### ノ(化合物No.17)

対応する6-クロル体4.8(1.4ミリモル)をエタノール30mlに溶解し、インプロビルアミン4.12g(7.0ミリモル)を加えそして60℃で6時間加温する。反応液を減圧濃縮し、水20mlを加え、水に不溶の結晶物をエーテル40mlで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去する。m.p. 146-155℃の福のこま葉枯病2.25gを得る。これをTHF-ヘキサン(1:3)2.5mlより再結晶してm.p. 154-155℃の淡赤色柱状晶2.05g(47.5%)を得る。

0.15gをHgとして元素分析結果は次のとおりである。

	C	H	N
計算値	70.32	6.89	22.78
実測値	70.46	6.90	22.89

#### 参考製造例 3

- 6 -

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-ヘキシルアミノピリミジン  
(化合物番号19)

対応する6-クロロ体1148(4ミリモル)とニオヘキシルアミン2028(20ミリモル)とをエタノール10mL中で60℃で1時間加温する。反応液を濾絞後、水約10mLを加え、10%HCl中和しセメント不溶物を採取する。n.p. 136~140℃の生成物1378を得る。これを9.5%エタノール5mLより再結晶するとn.p. 139~140.5℃の無色板状晶1159(82.1%)を得る。

$C_{21}H_{19}N_5$ として元素分析結果は次のとおりである。

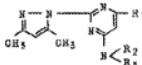
	C	H	N
計算値	72.17	7.79	20.04
実測値	71.95	7.61	20.10

参考製造例 4.

- 7 -

このような方法により製造された化合物を例示するが化合物番号は以下の実験例および試験例においても参照される。

第1表



化合物番号	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	融点(℃)または屈折率(nD)
1	OH <sub>3</sub>	NHCOH <sub>3</sub>		n.p. 116~116.5
2	OH <sub>3</sub>	N<CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n.p. 90~91.5
3	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n.p. 97~100
4	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>5</sub> H <sub>7</sub> -n		n.p. 105~106
5	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>5</sub> H <sub>7</sub> -1		158~159
6	OH <sub>3</sub>	N<O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1.5694
7	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n		n.p. 80.5~83.0
8	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -n		n.p. 140~141

- 9 -

特開昭54-147921(3)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-アリノピリミジン(化合物番号20)

対応する6-クロロ体1148(4ミリモル)とアリリン1868(20ミリモル)とをエタノール10mL中において60℃で1時間加温後、85℃で3時間蒸留する。反応液を濾絞後、水10mLを加え、生じた油状物をクロロホルム25mLで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、クロロホルムを留出する。n.p. 173~175℃の褐色結晶1068を得る。これをエタノール7mLより再結晶してn.p. 173~174℃の無色柱状晶0.85g(62.0%)を得る。

$C_{21}H_{19}N_5$ として元素分析結果は次のとおりである。

	C	H	N
計算値	73.88	5.61	20.52
実測値	74.83	5.62	20.72

- 8 -

9	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>4</sub> H <sub>13</sub> -n	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1.5594
10	OH <sub>3</sub>	NHO <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1.5437
11	OH <sub>3</sub>	NH-	n.p. 124.5~176
12	OH <sub>3</sub>	NH-	n.p. 145~145
13	OH <sub>3</sub>	N-	n.p. 111~112.5
14	OH <sub>3</sub>	N-	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1.5860
15		NHO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n.p. 162~163
16		NHO <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	n.p. 130~132
17		NHO <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	n.p. 154~155
18		NHO <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	n.p. 125.5~127.5
19		NHO <sub>5</sub> H <sub>13</sub> -n	n.p. 139~140.5
20		NH-	n.p. 173~174
21	OH <sub>3</sub>	NH--O <sub>2</sub>	n.p. 173.5~174
22		NH--O <sub>2</sub>	n.p. 214~215
23	OH <sub>3</sub>	NH--OH <sub>3</sub>	n.p. 157~159
24		NH--OH <sub>3</sub>	n.p. 178~179

(注) = シクロヘキシル = フェニル

本発明の農園芸用殺菌剤を農園芸作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのままあるいは水、固体粉末その他の適当な担体を用いて稀釈し必要に応じて成長剤等の補助剤を加えて使用するか、または農業製造の一環的に行われている方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し、必要ならば緩衝剤、分散剤、分散剤、乳化剤、固溶剤等の補助剤を加え、水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の複数の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するにあたっては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはクレー、タルク、カオリン、ペントナイト、粘土土、炭酸カルシウム、硫酸等の無機質粉末

-11-

或厚な散布液として使用することができ、粉剤、液剤、微粒剤等として用いる場合には0.3~3.0%を含されるよう心することが望ましい。

次に本発明の農園芸用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1 水和剤

化合物A2の化合物2.0重量部とボリオキシエチレンアルキルアリールエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム5重量部および蛭塗土7.2重量部を均一に粉砕混和すれば有効成分2.0%を含む水和剤を得る。

実施例2 粉剤

化合物A7の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ペントナイト3.0重量部およびクレー6.4重量部を均一に粉砕混和し、次に適当量の水を加えて練合した後乾燥して乾燥すれば、有効成分5%を含む粉剤を得る。

-13-

類、木粉その他の有機質粉末類を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽イオンまたは両性界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪族塩類、メチルセルロース等の補助剤が挙げられる。

更に必要ならば、他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生长調節剤、殺藻剤等の殺虫または肥料等を組合して用いることもできる。

本発明の農園芸用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壤表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壤中に混和して使用することもできる。本発明の農園芸用殺菌剤を殺虫剤として使用する場合は、必要散布量中に本発明の化合物が1.0~10.0ppmの濃度で含まれるようにするのが望ましく、液厚小盆散布、航空機散布等の場合には疊合に応じてより

-12-

。

#### 実施例3 粉剤

化合物A6の化合物3重量部と無水硫酸銅粉0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、クレー5.0重量部およびタルク4.6重量部を均一に粉砕混和すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

#### 実施例4 乳剤

化合物A2の化合物2.0重量部とジメチルホルムアミド3.0重量部、マジレン3.5重量部およびボリオキシエチレンアルキルアリールエーテル1.5重量部を均一に溶解混和すれば、有効成分2.0%を含む乳剤を得る。

#### 試験例1 水和のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの紫砂鉢で土耕栽培した水稻(品種 前日)の第3葉期出田所定圃面に播種した供試稲苗を散布した。散布1日後についも

-14-

も病原の胞子防除液を噴霧施種した。施種後一夜温湿度条件下（温度9.5～10.0度、湿度24～25°C）に保つた。施種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除率を算出した。また福に対する感受性を次記の指標により調査した。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除率} (\%) = \left( 1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \right) \times 100$$

#### 葉害の調査指標

5: 敏感	2: 若干
4: 弱	1: わずか
3: 多	0: なし

#### 第2表

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	葉害程度
1	200	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0

-15-

其中、比較薬剤1は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンを、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-ヒドロキシピリミジンを、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ナオシアノピリミジンをそれぞれ含有するものであり、また比較薬剤4は0,0-ジイソプロピル8-ペニジルホスホロチオレートを含有する市販の殺菌剤（商品名キタジン®乳剤）である。

試験例2 水稲のいもち病防除効果試験（治療）  
温室内で直播9畳の家庭庭で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第3葉期苗にいもち病菌の胞子防除液を噴霧施種した。施種後一夜温湿度条件下（温度9.5～10.0度、湿度24～25°C）に保つた。施種1日後に所定濃度に希釈した供

特許第154-147921(5)

5	200	100	0
6	*	100	0
7	*	100	0
8	*	100	0
9	*	100	0
10	*	100	0
11	*	100	0
12	*	100	0
13	*	100	0
14	*	100	0
15	*	76	0
16	*	80	0
17	*	89	0
18	*	93	0
19	*	75	0
20	*	81	0
21	*	84	0
22	*	85	0
23	*	83	0
24	*	—	—
比較薬剤1	200	75	5
2	*	76	5
3	*	74	5
4	480	76	0
無散布	—	0	—

-16-

試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同じに防除率および葉害程度を調査した。

なお比較薬剤1、2、3および4は試験例1と同じ薬剤を使用した。試験結果は第3表のとおりである。

#### 第3表

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	葉害程度
1	200	85	0
2	*	100	0
3	*	70	0
4	*	70	0
5	*	75	0
7	*	100	0
8	*	85	0
9	*	92	0
12	*	100	0
13	*	83	0
14	*	100	0
21	*	90	0
22	*	91	0

-17-

2.3	9.0	0
2.4	9.0	0
比較薬剤 1	2.0.0	7.0
2	*	7.1
3	*	7.0
4	4.8.0	8.0
無散布区	—	0

試験例 3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直往9cmの素焼き鉢で土耕栽培した水稻（品種 朝日）の第4本葉萌芽時に所定濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に水稻ごま葉枯病菌の分生孢子懸滴液を噴霧試験した。播種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除率を算出した。また試験例1と同様な方法により稻に対する薬害を調査した。結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除率}(\%) = \left( 1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \right) \times 100$$

- 19 -

比較薬剤 1, 2 および 3 は試験例 1 と同じものを使用し、比較薬剤 4 は化合物名 2,4-シグロロ-6-(3-クロロアニリノ)-1,3,5-トリアジンを含有する市販の殺菌剤（一枚名トリアジン）を使用した。

試験例 4 キュウリうどんこ病防除効果試験

温室内で直往9cmの素焼き鉢で土耕栽培したキュウリ（品種 相模半斗）の第1葉萌芽時に所定濃度に希釈した薬液を1日毎毎散布し、一夜放置後うどんこ病菌孢子懸滴液を噴霧試験した。播種10日後に病斑面積歩合(%)を調査して次式により防除率(%)を算出した。その結果は第5表のとおりである。

$$\text{防除率}(\%) = \left( 1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}} \right) \times 100$$

第 5 表

第 4 表			
化合物名	散布濃度(ppm)	防除率(%)	薬害程度
1	5.0.0	1.0.0	0
2	*	1.0.0	0
3	*	1.0.0	0
4	*	1.0.0	0
5	*	1.0.0	0
6	*	1.0.0	0
7	*	1.0.0	0
8	*	9.0	0
9	*	1.0.0	0
10	*	1.0.0	0
11	*	1.0.0	0
12	*	1.0.0	0
13	*	1.0.0	0
14	*	9.9	0
15	*	8.4	0
比較薬剤 1	5.0.0	7.5	5
2	*	7.5	5
3	*	7.0	5
4	*	9.0	0
無散布区	—	0	—

- 20 -

化合物名	散布濃度(ppm)	防除率(%)	薬害程度
1	2.0.0	1.0.0	0
2	*	1.0.0	0
3	*	1.0.0	0
4	*	1.0.0	0
5	*	9.5	0
6	*	8.2	0
7	*	9.4	0
8	*	9.5	0
9	*	1.0.0	0
10	*	9.0	0
11	*	1.0.0	0
12	*	1.0.0	0
13	*	9.2	0
14	*	1.0.0	0
15	*	1.0.0	0
16	*	1.0.0	0
17	*	1.0.0	0
18	*	9.7	0
19	*	1.0.0	0
20	*	9.9	0
21	*	9.0	0
22	*	9.1	0
比較薬剤	2.0.0	1.0.0	0

- 21 -

無故布区

0

-

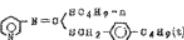
## 第1頁の続き

◎發明者 渡辺哲郎

横浜市神奈川区松見町二丁目39  
0番地の3

◎出願人 明治製菓株式会社

東京都中央区京橋二丁目4番16  
号

比較薬剤は化学式  で表わされるる化合物を有効成分とする市販の殺  
菌剤（商品名デンマーク）を使用した。

特許出願人 北興化学工業株式会社

同上 明治製菓株式会社

代理人人 弁理士 山下 